

Estudo da estrutura do sistema $Pb_{1-x}Sr_xTiO_3$ através do DFT

Rosana Balzer *(IC), Paulo G. Mendes (PG), Nora D. Mora (PQ), Sergio M. Tebcherani (PQ), Sergio Cava (PQ), Danielle Berger (PG), Sergio R. de Lazaro (PQ).
rosanablzr@yahoo.com.br

Universidade Estadual de Ponta Grossa – Limac – Ponta Grossa – PR.

Palavras Chave: Estrôncio, Cristalina, Tetragonalidade.

Introdução

Soluções sólidas de composição geral $AA'TiO_3$ cristalizam em uma estrutura tipo perovskita. Esses sistemas são extremamente importantes devido a suas propriedades ferroelétricas. Inúmeros compostos têm sido relatados na literatura de modo a melhorar ou diversificar a estrutura cristalina responsável por esse efeito. Correlações entre técnicas experimentais e teóricas trazem esclarecimentos sobre estruturas cristalinas. A teoria do funcional de densidade (DFT) pode fornecer importantes informações acerca das propriedades dos sólidos. A contribuição desse resultado está em mostrar que a estrutura periódica apresentada nos modelos de soluções sólidas PST em suas substituições particulares, não possui o octaedro (TiO_6) em uma formação perfeitamente cúbica. Portanto, esses átomos conservam um deslocamento característico da simetria tetragonal possuindo um grau de polaridade espontânea.

Resultados e Discussão

É conhecido que para diferentes quantidades de estrôncio existem modificações estruturais verificadas na célula unitária do $PbTiO_3$, por exemplo, pela diminuição de sua tetragonalidade. Vários trabalhos experimentais mostram que o decréscimo de tetragonalidade e do volume da célula unitária são causados pela adição de estrôncio na rede cristalina de PT^1 .

Os resultados teóricos para os parâmetros de rede, distorção da tetragonalidade c/a , e parâmetros de rede para os modelos são mostrados na FIGURA 1.

O composto $PbTiO_3$ tem uma grande distorção tetragonal teórica, $c/a = 1,08$. Valores teóricos para a estrutura tetragonal ($x = 0,0$)² e para a estrutura distorcida ($x = 0,25; 0,50$ e $0,75$) mostram que a presença dos átomos de Sr induzem as variações nos parâmetros de célula unitária: um decréscimo do parâmetro de rede c conduz a um decréscimo da distorção tetragonal c/a (FIGURA 1 - detalhe) em função da quantidade dos átomos de Sr. De modo geral, os resultados teóricos indicam que os parâmetros de rede tetragonais têm a tendência ao parâmetro de rede cúbico.

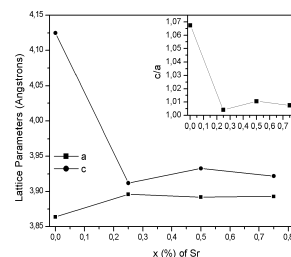


Figura 1. Valores de parâmetros de rede c e a e fator de tetragonalidade (c/a) para os diversos modelos $Pb_{1-x}Sr_xTiO_3$.

Observa-se que existe um comportamento diferenciado entre as curvas de acordo com o átomo substituinte. Esse comportamento evidencia uma transição de fase estrutural devido à variação dos parâmetros de em relação ao material PT. É evidenciado que para a substituição de Pb^{2+} por Sr^{2+} até a quantidade de $x = 0,25$ ocorre à diminuição do parâmetro de rede muito mais acentuado em relação ao material PT.

Conclusões

A simulação computacional realizada para o sistema $Pb_{1-x}Sr_xTiO_3$ ($x = 0; 0,25; 0,50$ e $0,75$) apresentou comportamento de decréscimo do parâmetro de rede c , com conseqüente redução da tetragonalidade do sistema $PbTiO_3$. Contudo, a porcentagem para $x = 0,25$ não apresentou boa representatividade. As cargas de Mulliken e os tamanhos das ligações entre os átomos a baixa modificação da estrutura eletrônica do sólido em relação à substituição de átomos de Pb por átomos de Sr.

Agradecimentos

Os pesquisadores deste trabalho agradecem a CAPES, CNPq e FINEP pelo apoio financeiro.

¹ Pontes, F. M., Pontes, D. S. L., Leite, E. R., Longo, E., Santos, E. M. S., Mergulhao, S., Chiquito, A., Pizani, P. S., Lanciotti, F., Boschi, T. M. and Varela, J. A. (2002).

² Pisani, C., Dovesi, R. and Roetti, C. (1988). "Hartree-Fock ab initio treatment of crystalline systems". Springer-Verlag.